



TITLE:

カチオン重合の生長反応の速度論的研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

加納, 夏樹

CITATION:

加納, 夏樹. カチオン重合の生長反応の速度論的研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211815>

RIGHT:

氏 名	加 納 夏 樹
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 100 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	カチオン重合の生長反応の速度論的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 桜 田 一 郎 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、カチオン重合の素反応の中で主として生長反応を主題にして、その速度定数を検討した結果をまとめたものであって、8章からなっている。

第1章は緒言であって、ラジカル重合では速度論的な研究が進み、例えば生長反応速度定数なども詳しく求められているが、イオン重合では研究も少く、素反応の速度定数なども特殊な場合を除いては殆んど求められていない事情を説明し、著者がカチオン重合について特に生長反応速度定数の測定法について研究を行った事情について説明をしている。

第2章では均一系カチオン重合の速度論について、開始反応、生長反応、移動反応および停止反応のほかに、モノマーと開始剤との間の π -コンプレックスの形成反応を素反応に加えて動力学式の誘導を行った。この結果、従来から測定が困難であったカチオン重合の生長速度定数を、少くとも2, 3の重合系について求める事が可能である事を示した。

第3章では、p-メトキシ・スチレンとヨウ素およびスチレンと四塩化スズの2つの重合系で、生長反応速度定数の測定法を具体的に吟味している。前者の重合系ではヨウ素の特性を利用して定常状態での活性末端濃度を直接に求め、また後者の系ではモノマーと開始剤との間の π -コンプレックスの濃度を紫外線吸収スペクトルによって求める事により間接的に活性末端濃度を算出し、いずれも第2章の速度論を適用して生長反応速度定数を求めている。その結果例えば生長反応に及ぼす溶媒効果として誘電率の増大と共に速度定数の値が著しく増加する傾向が認められた。つぎに生長反応に対する活性化エネルギーが従来から考えられていた程に低い値ではなく、重合の系によっては6kcal/molを越える場合さえある事が判明した。一方生長反応に対する頻度係数はラジカル重合にくらべて著しく小さい事もわかった。

第4章では塩化エチレンあるいは四塩化炭素を溶媒とするスチレン誘導体相互、アルキルビニルエーテル相互、およびスチレン誘導体とアルキルビニルエーテルとの共重合を、ヨウ素を触媒として行い、それぞれの生長速度定数を求めている。その結果、スチレン誘導体同志の共重合では、モノマーの反応性とそ

れから生じた生長イオン対の反応性は比例関係にあるが、ビニルエーテル相互の共重合では逆比例関係にある事がわかった。後者はラジカル重合の場合に見られる一般的な傾向と一致するが、前者はイオン対による生長反応の特色を示すものと思われる。この場合には生長イオン対の解離が重要な律速段階となっているものとして理解できる。また共重合に用いる溶媒の極性が増加すると小さい溶媒和力をもつモノマーが共重合物の組成中に増加する事が認められた。

第5章は生長反応速度定数の測定結果に基礎をおいてカチオン重合の生長反応機構を論じた部分である。ここでは、生長反応の律速段階として付加の過程の外に、イオン対の解離の過程を新に考慮する必要のある事を強調した。この両過程の重要性の比較については粗い量子化学的な考察も行い、アルキルビニルエーテルの場合には付加の過程がより重要であるためにラジカル重合と同じ挙動を示し、スチレン誘導体ではイオン対の解離が重要であるために、モノマーの反応性が大きいほど、生長イオン対の反応性も大きい事が容易に理解される事を明らかにした。

第6章では生長反応速度定数がすでに求められた重合系でモノマー移動速度定数および停止反応速度定数を測定してそれぞれの反応機構を吟味した。例えば重合度の誘電率依存性および触媒依存性は重合系によって挙動を異にするがモノマー移動定数および停止定数のそれは生長定数と同じ傾向を示す。つまり生長イオン対の解離定数の値が大きいと予想される重合系ではこれら2つの速度定数も大きい値を示す。従って停止反応にはカルボニウムイオンと対アニオンとの再結合機構は考え難く、またモノマー移動反応にはカルボニウムイオンからのプロトンの引き抜きが伴うものと考えられた。

第7章は吸収スペクトルによる研究をまとめた部分で、まず電子供給体と受容体の π -コンプレックスについて紫外線吸収スペクトルを検討し、またスチレン誘導体より生じた生長イオン対の紫外線吸収スペクトルを、モデル物質を合成しその吸収スペクトルを測定する事によって推定している。

論文審査の結果の要旨

イオン重合とくにカチオン重合では従来のラジカル重合の場合のように色々の方法で生長活性末端の濃度を求めてそれぞれの素反応の速度定数を決定しそれによって反応機構を明らかにする研究はほとんど行われていない。

著者はカチオン重合の生長反応に対するカルボニウムイオン、対アニオン、溶媒およびモノマーの影響について検討するために、まず単独重合の生長速度定数を種々の重合系で求め、得られた結果を解析することにより生長反応機構を吟味し、さらに共重合における交代生長反応定数を求めて、カチオン重合の生長反応の特徴を明らかにした。

すなわちまず定常状態におけるカチオン重合に関する速度論をまとめ、ついで生長反応速度定数を種々の重合系で求めた。モノマーには π -電子共役系の大きい4種のスチレン誘導体を、また小さいものとして2種のアルキルビニルエーテルを、溶媒としては類似構造で誘電率の異なる四塩化炭素、クロロホルム、塩化エチレンを用い、生長定数が媒体の誘電率の増加によって著しく増加すると云うイオン重合の最も根本的な特性の1つを示し得た。

また種々のモノマーの組合せで交代生長反応定数が求められ、モノマーの反応性とそれから生じる生長

イオン対の反応性の比較から、カチオン重合の生長反応でモノマーによる生長イオン対の解離が重要な律速段階と成っている場合があると云う重要な結論が導かれた。

これを要するに本研究は、いままで手段が確立していなかったカチオン重合における生長反応速度定数の測定法を考え出し、種々の重合系について定数の値を算出し、これによってカチオン重合の生長反応機構を明らかにしたものであって、学術上・工業上寄与するところが少なくない。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。